Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über einige mit Hilfe des Methylacetessigesters dargestellte Pyridinderivate.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung

der Hohen philosophischen Fakultät der Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am

Mittwoch, den 21. Dezember 1898, vormittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität

öffentlich verteidigen wird

Arthur Sachs

aus Breslau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. **Curt Krügel**, Assistent am chemischen Institut der Universität,

Herr cand. phil. **Reinhold Quasig.**

BRESLAU 1898.

Druck von Th. Schatzky, Neue Graupen-Strasse No. 5.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0151

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Sommersemester 1898 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg,

sowie Herrn

Privatdocent Dr. M. Scholtz

meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Der im Jahre 1863 von Geuther entdeckte Acetessigester $CH_3\ CO\ CH_2\ COO\ C_2\ H_5$, welcher in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester nach der Gleichung

$$2\ CH_3\ COO\ C_2\ H_5 + C_2\ H_5\ O\ Na =$$
$$2\ C_2\ H_5\ OH + C_6\ H_9\ O_3\ Na$$

entsteht, ist als ein Mittel zur Synthese einer grossen Anzahl von Verbindungen von weittragender Bedeutung geworden; einmal, weil die beiden Wasserstoffe seiner Methylengruppe nach einander durch Natrium und weiterhin durch die verschiedensten Alkohol- und Säureradikale leicht ersetzbar sind, und zweitens, weil die so gebildeten Körper durch Kalilauge eigenartig zersetzt werden.

So kann man mit Hilfe der betreffenden Jod- oder Bromalkyle einen, oder beide Wasserstoffe der Methylengruppe — aber immer nur indirekt, vermittelst des Natriumsalzes, — durch Methyl, Äthyl, überhaupt die verschiedensten Alkoholradikale ersetzen, ebenso leicht aber kann man die Acetylgruppe, überhaupt Säureradikale, einführen, wenn man deren Chloride einwirken lässt. Die Einwirkung von Kalilauge auf Acetessigester erfolgt in zweifacher Hinsicht: verdünntes, wässeriges Kali

liefert im Wesentlichen Kohlensäure, Aceton und Alkohol (Ketonspaltung):

$$CH_3\ CO\ CH_2 \cdot |\ COO\ |\ C_2\ H_5 + H_2O =$$
$$CH_3\ CO\ CH_3 + CO_2 + C_2\ H_5\ OH,$$

während konzentriertes, alkoholisches Kali vorwiegend 2 Moleküle Essigsäure ergiebt (Säurespaltung):

$$CH_3\ CO\ |\ CH_2\ COO\ |\ C_2\ H_5 + 2\ H_2\ O =$$
$$C_2\ H_5\ OH + 2\ CH_3\ COO\ H.$$

Und in ganz analoger Weise, wie auf Acetessigester selbst wirkt Kalilauge auf alkylierte Acetessigester ein.

Wie alle Ketone ist der Acetessigester ferner durch naszierenden Wasserstoff reduzierbar, und er liefert dann die entsprechenden β-Verbindungen der Milchsäurereihe:

$$CH_3\ CO\ CH_2\ COO\ C_2\ H_5 + H_2 + H_2\ O =$$
$$C_2\ H_5\ OH + CH_3\ CH\ OH\ CH_2\ COO\ H$$
(β-Oxybuttersäure).

Ebenso ist der Acetessigester ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Synthese zweibasischer Säuren, indem man gechlorte oder gebromte Ester darauf einwirken lässt:

$$CH_3\ CO\ CH\ Na\ COO\ C_2\ H_5 + CH_2\ Cl\ CO_2\ C_2\ H_5 =$$
$$Na\ Cl + CH_3\ CO{-}CH \begin{matrix} \diagup\ CH_2\ COO\ C_2\ H_5 \\ \diagdown\ COO\ C_2\ H_5 \end{matrix}$$

(Acetylbernsteinsäureester).

Und:

$$CH_3\ CO\ CH\ Na\ CO_2\ C_2\ H_5 + Cl\ COO\ C_2\ H_5 =$$
$$Na\ Cl + CH_3\ CO\ CH\ (CO_2\ C_2\ H_5)_2$$
(Acetylmalonsäureester),

allerdings entsteht daneben — und zwar hauptsächlich — der von der Enolformel:

$$CH_3\ COH = CH\ CO_2\ C_2\ H_5$$

abgeleitete Carbäthoxycrotonsäureester. Die interessanteste Verwendung aber hat der Acetessigester bei der Synthese stickstoffhaltiger Körper gefunden, und hiervon soll im Folgenden die Rede sein.

Wie die Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester vor sich geht, war eine vielumstrittene Frage. Nachdem bereits 1865 Geuther, und nach ihm Brandes die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf alkylierte Acetessigester studiert hatten, wobei sie stets zwei verschiedene Körper erhielten, erhielt 1878 Precht[1]) durch Einleiten von trockenem, gasförmigem Ammoniak in Acetessigester einen einheitlichen, festen, bei 25° schmelzenden Körper von der Formel $C_6\ H_{11}\ O_2\ N$, der sich direkt unter Wasseraustritt bildet:

$$C_6\ H_{10}\ O_3 + NH_3 = H_2\ O + C_6\ H_{11}\ O_2\ N.$$

Fünf Jahre später erhielt Duisburg[2]) denselben Körper durch Einwirkung von wässerigem — übrigens auch alkoholischem — Ammoniak auf Acetessigester

---

[1]) Ber. XI, 1194.
[2]) Annal. 213, 166.

und nannte ihn Paramidoacetessigester, dem er die gänzlich unbegründete Formel:

$$NH_2\ CH = CH\ CH_2\ COO\ C_2\ H_5$$

zuschrieb. Welche Konstitutionsformel diesem Körper wirklich zukommt, entschied 1885 Collie[3]), indem er salpetrige Säure darauf einwirken liess, ebenso stellte Kuckert[4]) die Einwirkung von Methylamin und Diäthylamin auf Acetessigester klar, und es ist zweifellos, dass

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C{-}NH_2 \\ \| \\ CH \\ \underline{CO_2\ C_2\ H_5} \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ C{-}NH\ (CH_3) \\ \| \\ CH \\ CO_2\ C_2\ H_5 \end{array} \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C{-}N\ (C_2H_5)_2 \\ \| \\ CH \\ CO_2\ C_2\ H_5 \end{array}$$ das wirkliche Bild liefern.

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetessigester veröffentlichte bereits 1877 V. Meyer und 1878 derselbe mit Züblin[5]) zusammen eine Abhandlung, wonach ein Nitrosokörper

$$CH_3\ CO\ CH\ NO\ COO\ C_2\ H_5$$

— in Wirklichkeit ist es ein Isonitrosokörper

$$CH_3\ CO\ C = NOH\ CO_2\ C_2\ H_5$$ —

entsteht, der bei 52—54 ° schmilzt. Aber man muss dabei unter bestimmten Bedingungen arbeiten: Man löst

---

[3]) Annal. 226, 294.
[4]) Ber. XVIII, 618.
[5]) Ber. X, 2075; XI, 320.

1 Molekül Acetessigester in 1 Molekül verdünnter Kalilauge, fügt genau 1 Molekül salpetrige Säure hinzu, säuert unter Vermeidung von Erwärmung mit Schwefelsäure an und zieht zur Entfernung des unzersetzten Acetessigesters die wieder alkalisch gemachte Lösung mit Äther aus. Nach dem Ansäuern wird nun der Nitrosokörper der Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen.

Verwendet man einen Überschuss von Kali, so tritt Ketonspaltung ein, es entsteht Nitrosoaceton:

$$\begin{array}{l} CH_3\ CO\ CH\ NO \\ \qquad\quad H \end{array} \Big| \begin{array}{l} COO \\ \quad \end{array} \Big| \begin{array}{l} C_2\ H_5 \\ OH. \end{array}$$

Später gelang es Collie[6]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paramidoacetessigester den Isonitrosoacetessigester darzustellen:

$$C_6\ H_{11}\ NO_2 + 2\ NOOH = N_2 + 2\ H_2\ O + CH_3\ CO\ C = NOH \\ CO_2\ C_2\ H_5,$$

und eben damit entschied er die Konstitution des Paramidoacetessigesters als einen β-Amido α-Krotonsäureester; die erwartete Bildung eines Nitrosimids, welche eintreten musste, wenn es sich um einen ebenfalls denkbaren β-Imidobuttersäureester

$$CH_3\ C = NH \\ CH_2 \\ CO_2\ C_2\ H_5$$

handelte, blieb aus.

[6]) Annal. 226, 308.

Eine Verbesserung des V. Meyerschen Verfahrens fand Jovitschitsch[7]): man trägt in 1 Molekül Acetessigester 1 Molekül feinst zerriebenen Natriumnitrits ein, und giebt unter Kühlung und Umrühren $^1/_2$ Molekül Schwefelsäure in 18prozentiger Lösung zu; man verdünnt dann mit Wasser, schüttelt mit Äther aus, nimmt in Petroläther auf und trocknet; die Lösung enthält Isonitrosoacetessigester.

Lässt man auf Isonitrosoacetessigester salpetrige Säure wirken, so entsteht nach Jovitschitsch merkwürdigerweise ein Isomeres dieses Körpers, ähnlich der Umwandlung von Ölsäure in Elaidinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure; es handelt sich offenbar um eine Stereoisomerie, die im Sinne der Hantzschschen Syn- und Antiformel zu erklären ist.

Die neue Verbindung ist Synisonitrosoacetessigester:

$$CH_3\ CO\ C\ COO\ C_2\ H_5$$
$$\|$$
$$N\ OH,$$

die V. Meyersche entspricht dagegen der Antiformel:

$$CH_3\ CO\ C\ COO\ C_2\ H_5$$
$$\|$$
$$OH\ N$$

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Acetessigester hat ebenfalls, wie die der salpetrigen Säure, zuerst V. Meyer[8]) studiert. Löst man Acetessigester (1 Molekül) in 1 Molekül verdünnter Kalilauge, und vermischt die Lösung mit einer stark verdünnten Lösung

---

[7]) Ber. XXVIII, 2683.
[8]) Ber. X, 2075.

von salpetersaurem Diazobenzol (1 Molekül Anilin in 3 Molekülen verdünnter Salpetersäure mit 1 Molekül Kaliumnitrit), macht dann mit verdünnter Kalilauge alkalisch, filtriert von einem ausgeschiedenen roten Harz ab, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht eine gelbe Fällung von Azophenylacetessigsäure $C_{10} H_{10} N_2 O_3$, einem bei 154 ° schmelzenden Körper:

$$C_6 H_5 N_2 NO_3 + CH_3 CO CHK CO_2 C_2 H_5 + H_2 O =$$

$$KNO_3 + C_2 H_5 OH + C_6 H_5 N_2 CH \begin{matrix} CO\ CH_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ COO\ H. \end{matrix}$$

Natürlich kann man in analoger Weise durch Einwirkung von salpetersaurem Diazotoluol die Paraazotoluolacetessigsäure:

$$C_6 H_4 CH_3 N{=}N CH \begin{matrix} CO\ CH_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ COO\ H \end{matrix}$$

erhalten, welche bei 180 ° unter Zersetzung schmilzt,

Nach V. Meyer nahm Züblin[9]) die Versuche wieder auf, er stellte den Äthylester der Azophenylacetessigsäure dar, dessen Schmelzpunkt er zu 59 ° fand, nach ihm gaben jedoch Richter und Münzer[10]) den Schmelzpunkt desselben Körpers zu 75 ° an, und Bamberger[11]) endlich fand ihn bei 83 °.

[9]) Ber. XI, 1417.
[10]) Ber. XVII, 1927.
[11]) Ber. XXV, 3201.

Wie diese Verschiedenheit zu erklären sei, stellte Kjellin[12]) dann in einer 1897 erschienenen Arbeit über „Isomerieerscheinungen bei den Produkten der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester“ fest, worin er zu dem Schlusse kommt, dass es sich um zwei Isomere, das eine bei 60°, das andere bei 83° schmelzend handelt, die sehr leicht in einander übergehen. Diese Isomerie könne man als Strukturisomerie auffassen, in dem Sinne, dass zwei Körper:

$$\begin{array}{l} CH_3\ CO\ CH\ COO\ C_2\ H_5 \\ \qquad\quad\ \ | \\ \qquad\quad\ N{=}N\ C_6\ H_5 \end{array} \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{l} CH_3\ CO\ C\ COO\ C_2\ H_5 \\ \qquad\quad\ \ \| \\ \qquad\quad\ N\ NH\ C_6\ H_5 \end{array} \quad \text{entständen,}$$

es könne sich aber auch um eine Stereoisomerie handeln, indem man die beiden Körper als stereoisomere Hydrazone, analog der Hantzschschen Oximformel auffasse:

$$\begin{array}{l} \qquad CH_3\ CO\ C\ CO_2\ C_2\ H_5 \\ \qquad\qquad\quad\ \ \| \\ C_6\ H_5\ NH\ N \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} CH_3\ CO\ C\ CO_2\ C_2\ H_5 \\ \qquad\quad\ \ \| \\ \qquad\quad\ N\ NH\ C_6\ H_5. \end{array}$$

Wesentlich interessanter als alle diese Verbindungen sind schon die Reaktionsprodukte des Acetessigesters mit Anilin, Körper, die zum Chinolin in naher Beziehung stehen und daher zu dessen Synthese Verwendung finden können.

[12]) Ber. XXX, II, 1965.

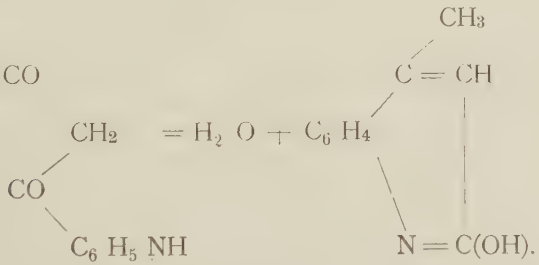
Während Oppenheim und Precht[13]) bei ihren Versuchen in dieser Hinsicht im Jahre 1876 nur Diphenylharnstoff, nicht das gewünschte Acetessigsäureanilid erhielten, indem unter Einwirkung zweier Moleküle Anilin auf 1 Molekül Acetessigester im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\,CO\,CH_2\,COO\,C_2\,H_5 + 2\,C_6\,H_5\,NH_2 = CH_3\,CO\,CH_3 + C_2\,H_5\,OH + CO\begin{matrix}NH\,C_6\,H_5\\NH\,C_6\,H_5\end{matrix}$$

eine Spaltung eintrat, gelang es Knorr[14]) zehn Jahre später das Acetessigsäureanilid wirklich zu gewinnen, indem er äquivalente Mengen von Anilin und Acetessigester mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 120—150° erhitzte. Es entsteht in der That

$$CH_3\,CO\,CH_2 - CO\,NH\,C_6\,H_5.$$

Hieraus spaltete er Wasser ab, und er erhielt ein γ-Methyl α-oxy-Chinolin (Methylkarbostyril oder α-oxy-γ-Lepidin):

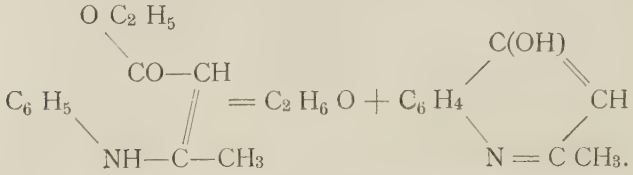


Im darauf folgenden Jahre 1887 gelangten Conrad und Limpach[15]) auf einem etwas anderen Wege ebenfalls zu einer schönen Synthese des Chinolins.

---

[13]) Ber. IX, 1098.
[14]) Annal. 236, 75.
[15]) Ber. XX, 1767.

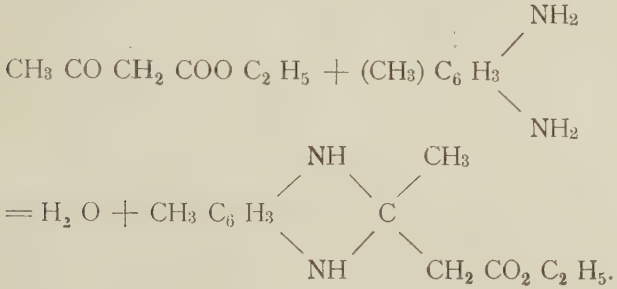
Lässt man nämlich Anilin und Acetessigester unterhalb 100 ° auf einander einwirken, so entsteht β-Phenylamidokrotonsäureester, welcher durch Erhitzen in Alkohol und γ-Oxychinaldin zerfällt. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:



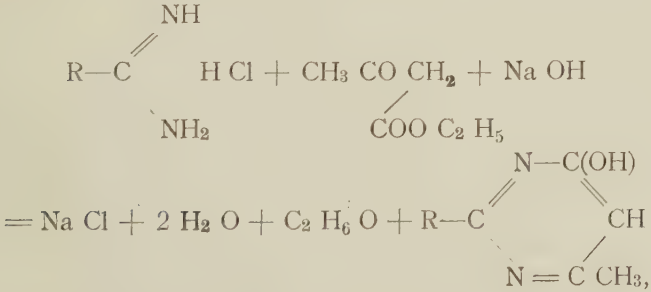
Die Einwirkung von Diaminen auf Acetessigester studierte zuerst Ladenburg[16]), und zwar liess er o-Toluylendiamin einwirken. Es hängt diese Untersuchung mit den Arbeiten Ladenburgs zusammen, die zu der inneren Kondensation in Beziehung stehen. Ladenburg ist es ja gewesen, der immer darauf hinwies, dass innere Kondensationen, d. h. Verdichtung gewisser Atome innerhalb eines Moleküls unter Austritt anderer Atome dieses selben Moleküls, nur bei Orthoverbindungen statt haben, und dass dies ein wesentliches Unterscheidungsmoment der Ortho- von den zugehörigen Meta- und Paraverbindungen sei. In diesem Sinne wirkt z. B. salpetrige Säure, die bei den Orthoverbindungen zu den Azimidokörpern führt, während bei den zugehörigen Metaverbindungen zwei Moleküle in Aktion treten. In ähnlichem Sinne wie salpetrige Säure wirken Aldehyde, die zur Bildung der sogenannten Aldehydine führen, aber eben nur die Orthoverbindungen

[16]) Ber. XII, 951.

treten damit unter Ringbildung in direkte Bindung. Und ähnlich wirkt auch Acetessigester:



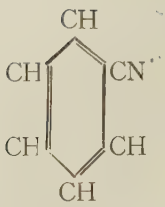
A. Pinner[17]) war es, der 1885 die Einwirkung des Acetessigesters auf Amidine studierte. Es verdienen diese Untersuchungen einige Beachtung, da sie einen Übergang darstellen vom Acetessigester, zwar nicht zum Pyridin, aber doch zu pyridinähnlichen Körpern; schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Umsetzung in folgendem Sinne statt:



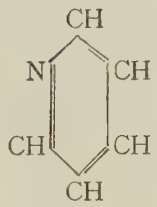
es entstehen also Derivate einer dem Pyridin analogen Grundsubstanz, die statt eines in Metastellung zum Stickstoff befindlichen CH ein N enthält, und die Pinner Pyrimidin nennt:

---

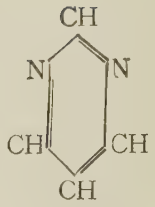
[17]) Ber. XVII, 2519; XVIII, 759, 2845.



Benzol

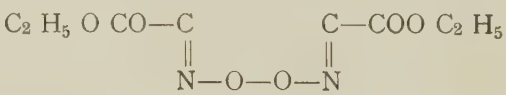


Pyridin



Pyrimidin.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetessigester veröffentlichte Pröpper[18]) 1882 eine Mitteilung, wonach er durch Zusammenbringen von roter Salpetersäure mit Acetessigester zwei Nitrosoäther erhalten hätte. Später stiess er diese Ansicht um[19]) und behauptete, es wäre ein Oximidoessigäther entstanden, Cramer[20]) aber wies 1892 nach, dass der vermeintliche Oximidoessigäther Pröppers in Wirklichkeit eine zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Verbindung von doppeltem Molekulargewicht sei:



Blausäure wirkt auf Acetessigester so ein, wie immer auf Ketone: es entsteht die Oxyverbindung einer mehrbasischen Säure, im vorliegenden Falle eine Methyloxybernsteinsäure:

---

[18]) Ber. XV, 1154.
[19]) Ber. XVI, 67.
[20]) Ber. XXV, 713.

ich verweise dabei auf die diesbezüglichen Arbeiten von Demarcay[21]), Morris[22]), Bredt[23]) und Michael[24]).

Hydroxylamin liefert mit Acetessigester ein Ketoxim, aber nur unter bestimmten Bedingungen. Janny[25]) war der erste, der diesbezügliche Versuche machte, und später Hantzsch[26]); es stehen diese Untersuchungen von Hantzsch im Zusammenhange mit der von ihm und Werner aufgestellten, schon mehrfach erwähnten Theorie der Oxime, die eine Analogie zum doppelt gebundenen Kohlenstoffatom in der Stickstoffreihe darstellt. Ebenso, wie dort die Syn- und Antiformel der Fumar- und Maleinsäure gedeutet wird, erklären Hantzsch und Werner die Isomerie bei Oximen durch eine verschiedene Lagerung des nicht an den Kohlenstoff gebundenen Komplexes. So schreiben sie:

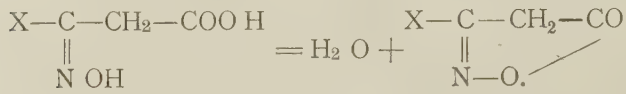
I.		II.
X C COO H		X C COO H
‖	und	‖
OH N		N OH.

Indes ist dabei zu bemerken, dass die beiden bekannten Konfigurationen nur bei α-Ketonsäuren bestehen, und zwar nur in seltenen Fällen, unter gewissen Bedingungen und in sehr labiler Form. Die β-Ketonsäuren, also auch die Acetessigester, liefern stets die letztere den

---

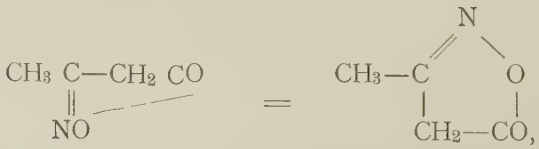
[21]) Compt. rend. 82, 1337.
[22]) Chem. soc. Journ. 1880, 6.
[23]) Ber. XV, 2318.
[24]) Ber. XXIV, 2545.
[25]) Ber. XV, 2782.
[26]) Ber. XXIV, 497.

β-Ketoximen entsprechende Form, wo die beiden Hydroxyle auf derselben Seite der Verbindungsaxe zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom gelegen sind, denn nur so ist ihre ausserordentliche Neigung zur Bildung von inneren Anhydriden: Ketoximsäureanhydriden, oder, wie Claisen sagt, Isoxazolonen zu erklären:



Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigester ist aber nach Hantzsch entgegen den Untersuchungen von Westenberger[27]), der β-Oximidobuttersäureäther: $CH_3\,C{=}NOH\,CH_2\,COO\,C_2\,H_5$ erhalten haben wollte, sehr verschieden, je nachdem man in alkalischer, saurer, neutraler oder ammonikalischer Lösung arbeitet.

In alkalischer Lösung entsteht zweifellos das innere Anhydrid der β-Oximidobuttersäure oder Methylisoxazolon, analog dem Reaktionsprodukte der Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin:

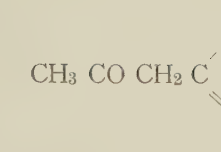


also es bildet sich ein fünfgliedriger Ring, analog der Laktonbildung bei den γ-Oxysäuren.

In ammoniakalischer Lösung entsteht höchst wahrscheinlich die Hydroxamsäure der Acetessigsäure:

---

[27]) Ber. XVI, 2996.



in saurer und neutraler Lösung dagegen entsteht eine Substanz, deren rationelle Formel Hantzsch nicht festzustellen vermochte, die aber sicher in sehr naher Beziehung zu dem inneren Anhydrid der Oximidobuttersäure steht.

Dann aber wende ich mich zur Besprechung von Synthesen mit Hilfe des Acetessigesters, die für die Chemie von ausserordentlicher Bedeutung sind, die der Harnsäure, des Antipyrins, des Kollidins.

Die erste Synthese der Harnsäure rührt von Horbaczewski[28]) her, er erhielt sie durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Glykokoll; da aber dabei eine Anzahl Nebenreaktionen entstanden, so versuchte der selbe das Glykokoll durch Trichlormilchsäureamid zu ersetzen, und in der That, der Erfolg war bedeutend besser:

$$C\,Cl_3\,CHOH\,CO\,NH_2 + 2\,CO\,(NH_2)_2 =$$
$$3\,H\,Cl + NH_3 + H_2O + C_5\,H_4\,N_4\,O_3.$$

Aber sowohl was Ausbeute, als auch was Fernhaltung von Nebenreaktionen anbelangt, ist diesen beiden Synthesen die von Behrend und Roosen[29]) ausgeführte Synthese aus Harnstoff und Acetessigester vorzuziehen, deren einzelne Phasen hier geschildert werden sollen:

---

[28]) Monatsh. f. Chemie 1882, 796 — 1885, 356.
[29]) Annal. 251, 235.

1. Acetessigester und Harnstoff liefern unter Wasseraustritt β-Uramidokrotonsäureester:

$$H_2\,N\,CO\,NH_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_2\,COO\,C_2\,H_5 \end{matrix} = H_2\,O +$$

$$\begin{matrix} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ NH_2 & CO & NH & C = & CH\,COO\,C_2\,H_5 \end{matrix}$$

2. Der β-Uramidokrotonsäureester geht bei Verseifung mit Kalilauge in das Kaliumsalz der entsprechenden Säure über, die in freiem Zustande Wasser abspaltet und ihr Anhydrid: das Methyluracil liefert:

$$\begin{matrix} HN-C-CH_3 \\ | \quad \| \\ CO \quad CH \\ | \quad | \\ NH_2 \quad COO\,C_2\,H_5 \end{matrix} = C_2\,H_5\,OH + \begin{matrix} NH-C-CH_3 \\ | \quad \| \\ CO \quad CH \\ \quad | \\ NH-CO. \end{matrix}$$

3. Methyluracil wird durch rote rauchende Salpetersäure in Nitrouracilkarbonsäure verwandelt:

$$\begin{matrix} NH-C-CH_3 \\ | \quad \| \\ CO \quad CH \\ \quad | \\ NH-CO \end{matrix} + H\,NO_3 + 3\,O = 2\,H_2\,O + \begin{matrix} NH-C-COOH \\ | \quad \| \\ CO \quad CNO, \\ \quad | \\ NH-CO \end{matrix}$$

4. Die Nitrouracilsäure spaltet beim Kochen mit Wasser, ihr Kalisalz bei 130 °, ein Molekül Kohlensäure ab, unter Bildung von Nitrouracil:

$$\begin{array}{l} NH—C—COOH \\ \quad\;\; \| \\ CO \quad C\,NO_2 \\ NH—CO \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} NH—CH \\ \quad\;\; \| \\ Co \quad C\,NO_2 \\ | \\ NH—CO. \end{array}$$

5. Nitrouracil wird durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure teils in Amidouracil, teils in Isobarbitursäure verwandelt:

a) $$\begin{array}{l} NH\;CH \\ \quad\;\; \| \\ CO\;C\,NO_2 \\ NH\;CO \end{array} + 3\,H_2 = 2\,H_2\,O + \begin{array}{l} NH—CH \\ \quad\;\; \| \\ CO \quad C\,NH_2 \\ NH—CO. \end{array}$$

b) $$\begin{array}{l} NH\;CH \\ \quad\;\; \| \\ CO\;C\,NO_2 \\ NH\;CO \end{array} + 3\,H_2 + H\,Cl = H_2\,O + N\,H_4\,Cl$$

$$+ \begin{array}{l} NH—CH \\ \quad\;\; \| \\ CO \quad COH \\ NH—CO. \end{array}$$

6. Isobarbitursäure: $C_4\,H_4\,N_2\,O_3$ liefert durch Oxydation mit Bromwasser die Isodialursäure:

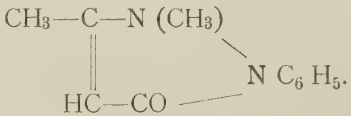
$$C_4\,H_4\,N_2\,O_3 + Br_2 + 3\,H_2\,O =$$
$$2\,H\,Br + (C_4\,H_4\,N_2\,O_4 + 2\,H_2\,O).$$

7. Isodialursäure liefert durch Erhitzen mit Harnstoff und konzentrierter Schwefelsäure Harnsäure:

$$(C_4\,H_4\,N_2\,O_4 + 2\,H_2\,O) + CO\,N_2\,H_4 =$$
$$3\,H_2\,O + C_5\,H_4\,N_4\,O_3.$$

Wenn schon die Synthese der Harnsäure eine vorzügliche Errungenschaft der Chemie darstellt — ist sie doch wieder ein Beweis dafür, dass der Chemiker imstande ist, Substanzen, deren Erzeugungsmöglichkeit man früher nur der Natur zuschrieb, in seinem Laboratorium

künstlich aufzubauen, so ist für die Praxis die Darstellung des Antipyrins aus Acetessigester und Methylphenylhydrazin von noch grösserer Bedeutung geworden. Dieses von Knorr 1887 entdeckte ausgezeichnete Antifiebermittel ist ein in weissen Blättchen krystallisierender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 113 ° liegt. Seine von unangenehmen Nebenreaktionen wenig beeinträchtigte Wirkung, sowie seine leichte Löslichkeit in Wasser geben ihm vor vielen Antipyreticis den Vorzug. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rot, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt, in Alkohol, Benzol, Chloroform löst es sich leicht, schwer in Äther und Ligroin. Chemisch stellt es ein Phenyldimethylpyrazolon dar: C_{11}, H_{12}, N_2 O, seine Konstitution:



Die dritte hervorragende Synthese mit Hilfe des Acetessigesters ist die des Kollidins nach Hantsch[31]).

Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der Dihydrokollidindikarbonsäureester:

$$2\ C_6\ H_{10}\ O_3 + CH_3\ CHO + NH_3 =$$
$$3\ H_2\ O + C_5\ N\ (H_2)\ (CH_3)_3\ (CO_2\ C_2\ H_5)_2.$$

Lässt man auf diesen Ester salpetrige Säure einwirken, so verliert er die zwei Hydrowasserstoffe und es entsteht ein Kollidindikarbonsäureester: C_5 N $(CH_3)_3$ $(CO_2\ R)_2$.

---

[31]) Annal. 215, 1.

Aus diesem kann man leicht durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung Kollidin erhalten. Die Reaktion hat darum eine besondere Wichtigkeit gewonnen, weil sie auserordentlich modifizierbar ist. Verwendet man statt Aldehydammoniak andere ammoniakalische Aldehyde, so erhält man analoge Körper von der Formel:

$$C_5\ H_2\ N\ (CH_3)_2\ (C_n\ H_{2n+1}).$$

Lässt man dagegen 2 Moleküle Aldehydammoniak auf 1 Molekül Acetessigester einwirken, dann entsteht eine Monokarbonsäure des Dihydrolutidins:

$$C_6\ H_{10}\ H_3 + 2\ CH_3\ CHO + NH_3 =$$
$$C_5\ H_2\ (H_2)\ N\ (CH_3)_2\ CO_2\ R + 3\ H_2\ O.$$

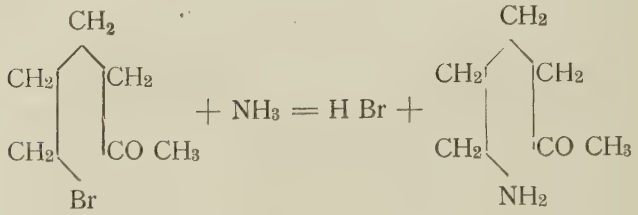
Dass natürlich die Reaktion auch dahin modifiziert werden kann, dass man statt Acetessigester andere β-Ketonsäuren in Anwendung bringt, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

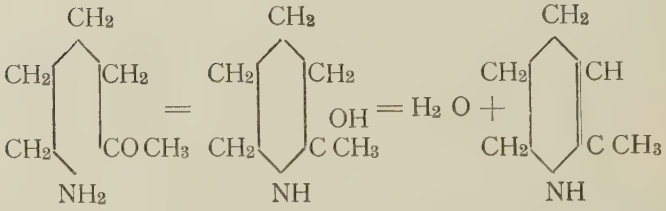
Nachdem so Hantzsch den Anstoss gegeben hatte, direkt vom Acetessigester zu Pyridinabkömmlingen zu gelangen, lag es nahe, andere Übergänge zu finden, indem man nicht vom Acetessigester selbst, sondern von Körpern, die sich von ihm ableiten, ausging. Bereits 1886 fand Lipp[32]), dass, wenn man Ammoniak auf δ-Brombutylmethylketon, und eben dieses ist ein Abkömmling des Acetessigesters, einwirken lässt, ein Tetrahydropikolin entsteht. Wahrscheinlich entsteht zuerst ein Amidoketon, aus dem sich spontan Wasser ab-

---

[32]) Ber. XIX, 2844.

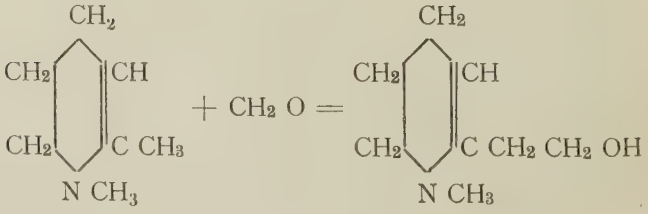
spaltet, so dass die Reaktion in folgendem Sinne verläuft:



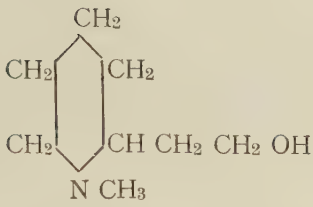


Tetrahydropikolin.

Verwendet man statt Ammoniak Methylamin, so entsteht ein am Stickstoff methyliertes Tetrahydropikolin, welches, nach Lipps Formulierung, durch 40 % Formaldehydlösung ein n-Methyl-Δ^2-Tetrahydro-α-Oxäthylenpyridin liefert:



Reduziert man diesen Körper mit Natrium und Alkohol, so entsteht n-Metylpipekolylalkin:



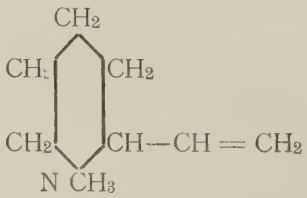
und das ist ja die Verbindung, welche zu dem bekannten Streit mit Ladenburg die Veranlassung gab. Ladenburg gelangte nämlich schon vorher zu demselben Körper, indem er mit Hilfe von methylschwefelsaurem Kalium α-Pipekolylalkin methylierte.

Die beiden Basen zeigten jedoch trotz ihrer vermeintlichen Identität Verschiedenheiten, die besonders in ihren Salzen hervortraten. Lipp suchte nun in voreiliger Weise diese Verschiedenheiten dadurch zu erklären, dass er behauptete, die von Ladenburg erhaltenen Körper seien verunreinigt gewesen; wie unbegründet jedoch diese Behauptung war, hat ihm Ladenburg dadurch bewiesen, dass er die isomeren von Lipp dargestellten Verbindungen sowohl nach Lipps, wie nach seiner eigenen Methode darstellte, bezw. darstellen liess, und ebenso analoge, am Stickstoff äthylierte, propylierte etc. und zum Teil durch Einwirkung von Acetaldehyd entstandene Körper, die ebenfalls nach beiden Methoden entstanden waren, prüfte, und in jedem Falle traten wesentliche Unterschiede hervor, ein sicherer Beweis, dass entgegen der Behauptung Lipps zweifellos eine Isomerie vorlag.

Wie diese Isomerie zu erklären sei, ist bis jetzt noch unentschieden: Ladenburg dachte anfangs an eine

Stereoisomerie, die nur durch den asymmetrischen Stickstoff möglich wäre und wieder einen neuen Beweis zu dieser Theorie liefern würde, allein, da es nicht möglich war, Körper der einen Reihe durch Erhitzen mit Natriumäthylat resp. Natriumamylat in solche der anderen überzuführen, so war die Annahme, dass eine Stereoisomerie vorlag, sehr unwahrscheinlich geworden, man muss vielmehr eine Strukturisomerie voraussetzen. Und da spricht Ladenburg[33]), allerdings unter allem Vorbehalt, die Ansicht aus, dass bei der Einwirkung des Formaldehyds die Alkingruppe bei Lipp wahrscheinlich an die β-Stellung gegangen sei; dass Lipps Annahme, sie sei an die α-Stellung gegangen, sicher falsch ist, beweist Ladenburg durch folgende Thatsachen:

Wäre sie an die α-Stellung gegangen, so müsste das entstandene N-Methyl α-Pipekolylalkin durch Wasserabspaltung N-Methyl α-Vinylpiperidin liefern:

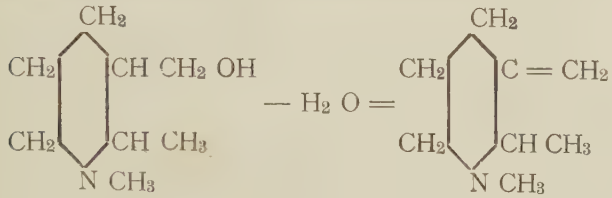


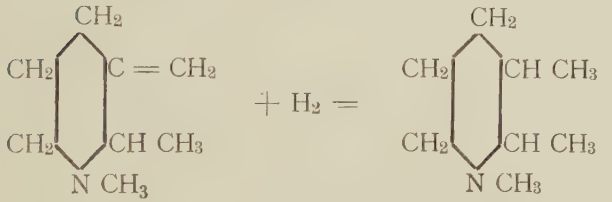
Diese Base müsste, reduziert, ein N-Methyl α-äthyl piperidin geben, und wenn man die Methylgruppe durch Wasserstoff ersetzt und den Piperidinring in den Pyridinring zurückverwandelt, dann müsste α-Äthylpyridin entstehen, welches durch Oxydation Pikolinsäure liefert.

---

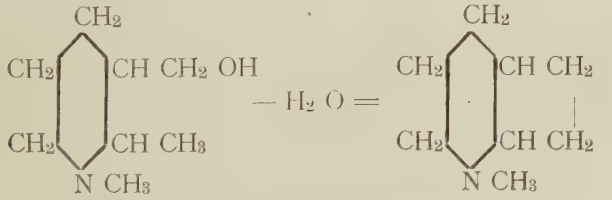
[33]) Ber. XXXI, 288.

Thatsache aber ist, dass die β-Pyridinkarbonsäure, nämlich Nikotinsäure entsteht. Also Lipps Formulierung der Formaldehydeinwirkung ist sicher falsch. Allerdings sollte man — und Ladenburg lässt selbst durch Thedor[34]) darauf hinweisen —, wenn die Alkingruppe in β-Stellung geht, eine α-β-Dikarbonsäure erwarten:





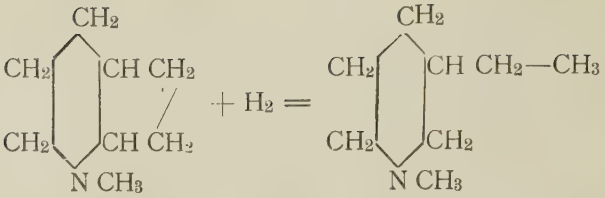
Vielleicht erfolgt jedoch[35]) die Wasserspaltung in folgendem Sinne:



so dass ein *N*-Methyl α-β-Äthylenpiperidin entsteht, welches bei der Reduktion *N*-Methyl β-Äthylpiperidin liefert:

---

[34]) Promotionsarb. 29. 3. 1898.
[35]) Ladenburg, Ber. XXXI, 289.



Jede Arbeit auf diesem Gebiete scheint mir dazu beitragen zu können, in die Frage Helligkeit zu bringen, und in diesem Sinne ist der experimentelle Teil vorliegender Arbeit, der von einem methylierten Acetessigester seinen Ausgang nimmt, ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung des Methylacetessigesters verfuhr ich nach der üblichen Methode: ich löste 24 gr Natrium in 300 gr absolutem Alkohol, setzte nach eingetretener Abkühlung 130 gr frisch destillierten Acetessigesters (Siedepunkt: 176—179 °) hinzu, und gab unmittelbar darauf 150 gr Jodmethyl in einzelnen Portionen dazu. Da bei jedesmaligem Zusatz des Jodmethyls eine heftige Reaktion eintrat, so musste diese durch starkes Kühlen gemässigt werden. Dann kocht man etwa drei Stunden lang auf dem Wasserbade, nach Ablauf dieser Zeit ist gewöhnlich die Umsetzung erfolgt, was man daran erkennt, dass rotes Lackmuspapier durch die Lösung nicht mehr blau gefärbt wird.

Ist das Ende der Reaktion erreicht, so destilliert man den überschüssigen Alkohol — aber nicht, wie die Angabe lautet, auf dem Wasserbade, da dies ausserordentlich langsam gehen würde — sondern auf dem Ölbade ab, fügt zum Rückstande Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Jodnatriums, hebt die schwach gefärbte Ölschicht ab, entwässert durch längeres Schütteln mit Kaliumkarbonat und rektifiziert dann. Nachdem unterhalb 100 ° noch etwas Alkohol übergegangen ist, siedet die Hauptmenge bei 180—181 °. So erhielt ich

aus 130 gr Acetessigester etwa 62 gr reinen Methylacetessigester.

Ich beabsichtigte nun, analog den Lippschen Versuchen, die vom Acetessigester ausgehend zu Pyridinderivaten führten, mit Hilfe des Methylacetessigesters zu höheren Homologen dieser Lippschen Körper zu gelangen, was mir auch gelungen ist. Indessen muss ich bemerken, dass die Reaktionen hier durchaus nicht so glatt verlaufen, wie bei den von Lipp dargestellten Körpern, namentlich machte die Verseifung des Reaktionsproduktes der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Methylacetessigester, die beim Acetessigester ziemlich leicht vor sich geht, grosse Schwierigkeiten.

Ich behandelte also den Methylacetessigester mit den äquivalenten Mengen von Natriumalkoholat und Trimethylenbromid, und eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\ CO\ C\ (CH_3)\ Na\ CO_2\ C_2\ H_5 + (CH_2)_3\ Br_2 =$$
$$CH_3$$
$$Na\ Br + CO$$
$$C\ (CH_3)\ (CH_2)_3\ Br$$
$$COO\ C_2\ H_5$$

vollzog sich leicht; ich erhielt ein sehr wohlriechendes (an Kümmel erinnerndes) Öl, das jedoch ein Gemisch darstellt, da die eben erwähnte Umsetzung von Nebenreaktionen begleitet ist, und das deshalb zur Reindarstellung des erwünschten Bromides erst verseift und dann wieder bromiert werden muss.

Eine Verseifungsmethode nun, wie sie Lipp bei seinen Versuchen durchführte, ist hier unanwendbar. Ich

kochte das Öl mit verdünnter Salzsäure mehrere Tage lang, und zwar machte ich die Säure perpetuierlich konzentrierter, so dass ich schliesslich eine Säure verwandte, die fünfmal stärker als die von Lipp angegebene war; nach vier Tagen war allerdings ein Teil des Öles verseift, als ich aber das mit Äther entzogene Reaktionsprodukt im Vakuum destillierte, erwies es sich als einen durchaus nicht einheitlichen Körper, da von einer Konstanz des Siedepunktes nicht die Rede war.

Ich versuchte daher, mit Kalilauge ein Resultat zu erzielen, und zwar verwandte ich eine $2^1/_2$prozentige Lauge, um möglichst ausschliesslich Ketonspaltung zu erhalten. Ich erwartete eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:

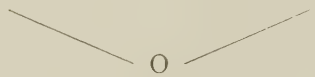
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C\,(CH_3)\,(CH_2)_3\,Br + 3\,K\,OH = \\ COO\,C_2\,H_5 \end{array}$$

$$K_2\,CO_3 + C_2\,H_5\,OH + K\,Br + \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C\,(CH_3)\,(CH_2)_3\,OH \\ H, \end{array}$$

so dass sich also ein methylierter Acetobutylalkohol bilden würde.

Ich kochte etwa drei Stunden, filtrierte von einer geringen Menge unverseiften Öles ab, und übersättigte die Lösung mit Pottasche; es schieden sich, wenn ich von 100 gr Trimethylenbromid ausging, etwa 30 gr eines Öles ab, das ich in Äther aufnahm.

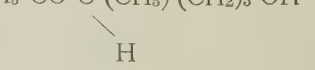
Nachdem ich die ätherische Lösung getrocknet hatte, wollte ich den mit gebildeten und ausgeschiedenen Äthylalkohol beseitigen, indem ich — nach Entfernung des Äthers — auf 130 ° (Thermometer in der Flüssigkeit) erhitzte, bereits da aber trat eine offenbare Zersetzung ein; ich erhitzte nun weiter und erhielt im Destillat zwei Schichten: Wasser, und eine zweite Schicht, die ich abhob, mit Pottasche trocknete, dann kurze Zeit über Schwefelsäure stellte und analisierte, es war das Anhydrid des Methylacetobutylalkohols:



0,1555 gr gaben 0,4253 gr CO_2 und 0,1530 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_7 H_{12} O$	
C = 75,0	74,7
H = 10,7	11,0.

Wenn man, wie ich, bei einem zweiten Versuch feststellte, nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert, so siedet ein Teil bei 37 ° (25 mm Druck), dann steigt das Thermometer fortwährend, bis es bei etwa 124 ° konstant bleibt. Den bei 37 ° siedenden Anteil fing ich getrennt auf, ebenso den bei 124 ° siedenden Teil, eine Analyse des ersteren ergab, dass er das Anhydrid darstellte, der bei 124 ° siedende Körper war der Methyalcetobutylalkohol selbst:



0,1359 gr Substanz gaben 0,3240 gr CO_2 und 0,1350 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_7 H_{14} O_2$	
C = 64,6	64,8
H = 10,7	11,1.

Also das Resultat war der gewünschte Methylacetobutylalkohol, der sich aber teilweise anhydrisiert hatte.

Um nun zu ermitteln, ob die teilweise Anhydrisierung durch das Destillieren — wenn auch unter vermindertem Druck — verursacht wurde, oder bereits beim Kochen mit Kalilauge erfolgte, machte ich einen dritten Versuch, indem ich nach Entfernung des Äthers den Methylacetobutylalkohol, ohne zu destillieren, in das zugehörige Bromid verwandelte, und sah, ob ich einen einheitlichen Körper erhielt.

Der etwa beigemengte Äthylalkohol konnte nicht störend wirken, er musste beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure Bromäthyl ergeben, welches sich beim Destillieren im Vakuum ohne Weiteres verflüchtigen musste. Ich erhielt jedoch beim Destillieren im Vakuum keinen konstanten Siedepunkt, wohl aber gelang mir dies, wenn ich reinen Methylacetobutylalkohol mit Bromwasserstoff behandelte, ein Zeichen also, dass bereits beim Kochen mit Kalilauge eine teilweise Anhydrisierung eintrat, und dass das Anhydrid seinerseits ein Bromid liefert, welches, wie auch vorauszusehen, nicht mit dem aus dem Alkohol gewonnenen identisch ist.

Ferner versuchte ich, das Anhydrid in den Alkohol überzuführen, indem ich es mit dem dreifachen Volumen Wasser etwa drei Tage lang schüttelte. Die Ölschicht verschwand nicht, wurde aber kleiner, auch der charakteristische Geruch des Anhydrids wurde fast unmerklich; ich übersättigte mit Pottasche, trennte, trocknete mit Pottasche und stellte die Flüssigkeit etwa 24 Stunden über Schwefelsäure in den Exsikkator; hier verschwand der letzte Rest des charakteristischen Anhydridgeruches, es verdunsten nämlich hier die letzten Spuren des Anhydrids infolge seines relativ niedrigen Siedepunktes; eine Analyse der Flüssigkeit stimmte auf den Methylacetobutylalkohol, eine bereits am zweiten Tage vorgenommene Analyse hatte einen Kohlenstoffgehalt ergeben, der zwischen dem des Anhydrids und des zugehörigen Alkohols lag.

Der Methylacetobutylalkohol ist eine schwer bewegliche, ölige Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol und Äther löst, in Wasser dagegen ist er im Gegensatz zu dem Lippschen Acetobutylalkohol schwer löslich, woraus sich auch das nur teilweise Verschwinden der Ölschicht bei der Umwandlung des Anhydrids in den Alkohol erklärt.

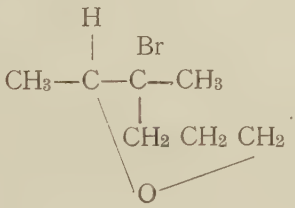
Das Anhydrid ist viel leichter beweglich, dünnflüssiger, riecht stark und stechend, an Kampher erinnernd, während beim Alkohol ein Geruch fast gar nicht wahrzunehmen ist. Es siedet im Vakuum bei 37 ° (20 mm), bei gewöhnlichem Druck, ohne sich zu zersetzen bei 131 °, der Siedepunkt des Methylacetobutylalkohols liegt, wie schon erwähnt, bei 20 mm Druck bei 124 °.

Das Bromid des Methylacetobutylalkohols:

$$CH_3\ CO\ C\ (CH_3)\ (CH_2)_3\ Br$$
$$\diagdown\ H$$

erhielt ich, indem ich Methylacetobutylalkohol mit dem dreifachen Volumen bei 0 ° gesättigter Bromwasserstoffsäure etwa eine halbe Stunde lang auf 60 bis 70 ° erwärmte. Es ist eine, frisch destilliert, farblose Flüssigkeit, welche konstant bei 112 ° (bei 25 mm Druck) siedet. Eine Analyse davon unternahm ich nicht, da schon nach wenigen Minuten starke Braunfärbung eintrat, und ich durch damit zusammengebrachtes Wasser, welches sauer reagierte, sofort die deutliche Abspaltung von Bromwasserstoff nachweisen konnte.

Das Anhydrid liefert wahrscheinlich ein Bromid, welches der Formel:



entspricht,

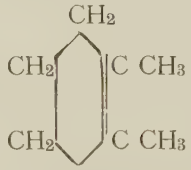
es würde also ein Isomeres zu dem aus dem Alkohol gewonnenen Bromid darstellen, indessen habe ich diesen Körper nicht näher untersucht.

Ich behandelte nun das aus dem Methylacetobutylalkohol gewonnene Bromid, welches also ein Brompentylmethylketon darstellt, mit alkoholischem Ammoniak, auf ein Molekül Bromid zwei Moleküle Ammoniak. Nach 24stündigem Stehen dampfte ich zur Trockene, über-

sättigte mit Kali und destillierte, aus dem Destillat schied ich durch Kali die gewünschte Base ab, ein Tetrahydro α-β-Dimethylpyridin· oder Tetrahydro α-β-Lutidin: Die Umsetzung erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$(CH_3)\begin{matrix}CH_3\\CO\\H\end{matrix}C\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,Br + 2\,NH_3 =$$

$$NH_4\,Br + H_2O +$$



$$(C_7\,H_{13}\,N).$$

Schwierigkeiten bereitet die völlige Trocknung der Base. Obwohl ich längere Zeit hindurch erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade mit Kali trocknete, ergab eine Analyse doch einen zu geringen Kohlenstoffgehalt. Dagegen gelang es mir dadurch, dass ich die Base in Äther aufnahm, und diesen mit metallischem Natrium trocknete, die Entwässerung soweit durchzuführen, dass der gefundene Kohlenstoffgehalt dem berechneten recht nahe kam. Allerdings verliert man bei dieser Methode beträchtliche Mengen von Base, da selbige mit Äther ziemlich flüchtig ist.

Die neue Base ist eine bei 154—56° siedende Flüssigkeit, welche stark nach Piperidin riecht. An der Luft bräunt sie sich schon nach kurzem Stehen, in Alkohol und Äther ist sie sehr leicht löslich; sie ist, wie

schon erwähnt, mit Ätherdampf flüchtig, mit Salzsäure bildet sie weisse Nebel.

Salzsaures Salz der Base:

$C_7 H_{13} N HCl.$

Wird diese Base mit Salzsäure übersättigt und eingedampft, so entsteht zunächst ein Öl, bei weiterem Eindampfen das salzsaure Salz, welches ich jedoch seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht untersuchte.

Platinsalz der Base:

Das Platinsalz der Base fällt öllig, und konnte auch durch längeres Stehenlassen im Exsikkator nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Pikrinsalz der Base:

$C_7 H_{13} N C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$

Setzt man zu einer ätherischen Lösung der Base die berechnete Menge Pikrinsäure, ebenfalls in ätherischer Lösung, so entsteht ein dichter, gelber Niederschlag des Salzes. Ich filtrierte, wusch wiederholt mit Äther nach und trocknete. Ohne dass ich das Salz umkrystallisierte, ergab seine Analyse ein stimmendes Resultat:

Es ergaben 0,1404 gr Substanz 0,0630 gr Wasser und 0,2364 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden
$C_7 H_{13} N C_6 H_3 N_3 O_7$	
C = 45,90	= 45,91
H = 4,8	= 5,01.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. In Äther ist es so gut wie unlöslich. Es schmilzt bei 146 °, bereits bei 140 ° sintert es zusammen.

Goldsalz der Base:

$C_7 H_{13} N H Cl Au Cl_3$.

Man versetzt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung; es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag. Ich krystallisierte das Salz aus Wasser von 60 ° um, da bereits bei 65 ° eine Reduktion zu metallischem Gold eintritt. Es scheidet sich alsdann in federförmigen Kryställchen aus. In Äther ist es schwer löslich, es schmilzt bei 140 °.

Es gaben

0,136 gr beim Glühen 0,0598 gr Au

Berechnet für $C_7 H_{13} N H Cl Au Cl_3$	Gefunden
Au 43,87	43,95.

Quecksilbersalz der Base:

Zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes setzt man Sublimatlösung, es fällt momentan das Quecksilberdoppelsalz. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich es rein. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol, sowie Äther fast unlöslich. Es schmilzt unter Schwärzung bei 211 °. Es krystallisiert mit 5 Molekülen $Hg Cl_2$.

Es ergaben

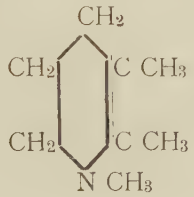
0,1551 gr Substanz 0,0300 gr CO_2 und 0,0171 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$(C_7\ H_{13}\ N\ H\ Cl)\ 5\ Hg\ Cl_2$	
C = 5,61	= 5,30
H = 0,93	= 1,21.

Ferner gaben 0,2656 gr Substanz 0,2054 gr Hg S.

Berechnet für	Gefunden
$(C_7\ H_{13}\ N\ H\ Cl)\ 5\ Hg\ Cl_2$	
Hg = 66,80	66,70.

Auch mit Methylamin brachte ich das Bromid des Methylacetobutylalkohols zusammen, um die Base:

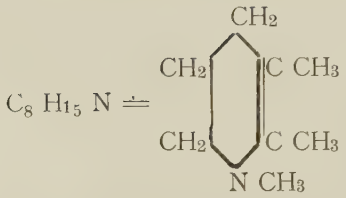


$= C_8\ H_{15}\ N$

zu erhalten, also ein n-Methyl-Tetrahydro-α-β'-Dimethyl-pyridin.

Ich verfuhr dabei wie Lipp bei der Darstellung der homologen Base; das überschüssige Methylamin destillierte ich nicht ab.

Die Umsetzung erfolgt nicht so leicht, wie bei der durch Ammoniak gewonnenen Base, ausserdem bildet sich auch in grösserer Menge eine höher siedende Base, von der Lipp bei seiner homologen ebenfalls spricht. Auch hier ist die Entwässerung schwer ganz durchzuführen. Die neue Base:



ist eine stark und unangenehm riechende Flüssigkeit von etwas dickflüssigem Charakter. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig, mit Äther dagegen in geringerem Masse, als die ersterwähnte Base. Ihr Siedepunkt liegt bei 165—167 °. Mit Salzsäure bildet sie weisse Nebel. Sie ist in Alkohol, Äther, Chloroform sehr leicht löslich. Beim Aufbewahren färbt sie sich allmählich auch bräunlich, aber viel langsamer, als die mit Hilfe von Ammoniak dargestellte Base.

Salzsaures Salz der Base:

$C_8 H_{15} N H Cl$

entsteht beim Übersättigen mit Salzsäure und Eindampfen des zunächst gebildeten Öles, ist aber wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht näher untersucht worden.

Platinsalz der Base:

fällt ebenfalls nur ölig, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Pikrat der Base:

$C_8 H_{15} N C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$

Man setzt zur ätherischen Lösung der Base die berechnete Menge ätherisch gelöster Pikrinsäure. Es fällt

ein dichter, gelber Niederschlag, den ich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser reinigte. In Äther ist das Salz schwer löslich, es schmilzt bei 152 °.

Es gaben 0,0966 gr Substanz 0,1496 gr CO_2 und 0,0510 gr Wasser.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_{15} N C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$	
C = 47,5	= 47,2
H = 5,4	5,8.

Goldsalz der Base:

$C_8 H_{15} N H Cl Au Cl_3$.

Man setzt zur kalten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes Goldchlorid, es fällt dann das Goldsalz der Base, welches viel schwerer reduzierbar ist, als das der ersterwähnten Base, und das daher durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden konnte. Es schmilzt unter Zersetzung bei 158 °, nachdem es bereits bei 155 " zu sintern angefangen.

Es gaben 0,1250 gr Substanz 0,0531 gr Au.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_{15} N H Cl Au Cl_3$	
Au = 42,54	42,49.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Sachs, Sohn des Kaufmanns und Grubenbesitzers Max Sachs, bin am 26. März 1876 zu Breslau geboren. Von 1882 bis 1894 besuchte ich das Elisabethgymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1894 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von Ostern 1894 bis Michaelis 1894 studierte ich in Breslau, von Michaelis 1894 bis Michaelis 1895 an der technischen Hochschule zu Charlottenburg Naturwissenschaften. Von Michaelis 1895 bis Michaelis 1896 war ich an der Königshütte in Oberschlesien praktisch thätig, von da ab studierte ich wieder an hiesiger Universität. Am 5. Dezember 1898 bestand ich mein Rigorosum. Während meiner Breslauer Studienzeit besuchte ich die Kollegien, Übungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Baeumker, Ebbinghaus, Frech, Gürich, Heydweiller, Hintze, Küster, Ladenburg, Meyer, Milch, Scholtz.

Ihnen Allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Existenz zweier tautomerer Formen des Acetessigesters ist durch die neuesten Arbeiten von Schiff endgiltig bewiesen.

2. Die Gährkraft des Hefepresssaftes scheint nicht auf der Existenz eines Enzyms, sondern auf der Anwesenheit überlebenden Protoplasmas zu beruhen.

3. Die Zugehörigkeit der Krystalle des Zinks zur rhomboedrischen Abteilung des hexagonalen Systems ist mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen.

4. Das Studium der Philosophie ist beim Studium der Naturwissenschaften eine unerlässliche Ergänzung.